

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092429

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C07C 69/96
B01J 23/14
C07C 68/06
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-250575

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1997

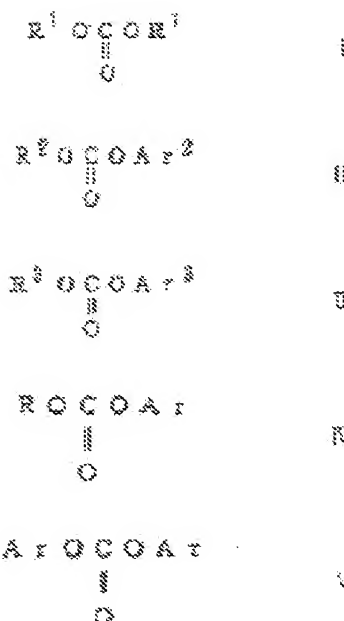
(72)Inventor : TOJO MASAHIRO
ONISHI KAZUHIRO
KOMIYA KYOSUKE

(54) PRODUCTION OF AROMATIC CARBONATES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably obtain the subject compound having high purity without requiring a large amount of catalyst by reacting a specific liquid-like material pulled out from the system with a specific reacting substance and recycling a specific material derived from a catalyst into the system.

SOLUTION: (A) A starting substance which is an alkylarylcarbonate of formula I (R1 is a 1-10C alkyl or the like) and/or formula II (R2 is R1; Ar2 is a 5-20C aromatic) is subjected to transesterification with (B) a reacting substance which is an aromatic monohydroxy compound of the formula Ar1 OH (Ar1 is Ar2) and/or an alkylaryl carbonate of formula III (R3 is R1; Ar3 is Ar2) in the presence of (C) a metal-containing catalyst and a high-boiling point substance (D) pulled out from the system is reacted with a liquid-like material containing the component C and the reacting substance, and a material derived from the component C is separated from a material derived from the component D and the material derived from the component C is recycled into the system to provide the objective compound of formula IV and/or formula V (R is R1 to R3; Ar is Ar1 to Ar3).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92429

(43) 公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 7 C 09/98		C 0 7 C 09/98	Z
B 0 1 J 23/14		B 0 1 J 23/14	X
C 0 7 C 68/06		C 0 7 C 68/06	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願平9-250575	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成9年(1997)9月16日	(72) 発明者	東條 正弘 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大西 一広 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	小宮 俊介 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 芳香族カーボネート類の製法

(57) 【要約】

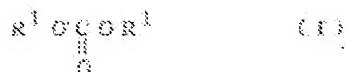
【課題】 金属含有触媒の存在下にエステル交換反応により芳香族カーボネート類を製造する際に、多量の該触媒を必要とせずに純度の高い芳香族カーボネートを安定して製造する方法を提供することである。

【解決手段】 金属含有触媒の存在下にエステル交換反応により芳香族カーボネート類を製造するに当たり、系内から高沸物質、及び金属含有触媒を含む液状物を抜き出し、作用物質と反応させることによって高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物を得、該反応混合物を主として該高沸物質由来物からなる成分と主として該金属含有触媒由来物からなる成分に分離し、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させる芳香族カーボネート類の製法

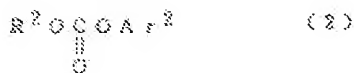
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1に示される一般式(1)で表されるジアルキルカーボネート、下記化2に示される一般式(2)で表されるアルキルアリールカーボネート、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、下記化3に示される一般式(3)で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、下記化4に示される一般式(4)で表されるアルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する、下記化5に示される一般式(5)及び/又は下記化6に示される一般式(6)で表される芳香族カーボネート類を製造するに当たり、系内から高沸物質、及び金属含有触媒を含む液状物を抜き出し、該液状物を作用物質と反応させることによって高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物を得、該反応混合物を主として該高沸物質由来物からなる成分と主として該金属含有触媒由来物からなる成分に分離し、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させることを特徴とする芳香族カーボネート類の製法。

【化1】



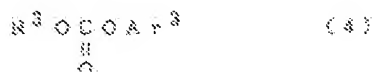
【化2】



【化3】



【化4】

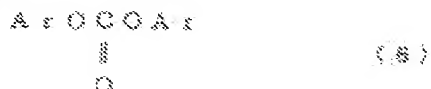


(式中、一般式(1)～(4)の R^1 、 R^2 及び R^3 の各々は独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基または炭素数6～10のアラルキル基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、及び Ar^3 の各々は独立に炭素数5～30の芳香族基を表す。)

【化5】



【化6】



(式中、一般式(5)、(6)の R 及び Ar は、それぞ

れ、出発物質及び反応物質に対応して R^1 、 R^2 、 R^3 及び Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 から選ばれる。)

【請求項2】 作用物質が酸化剤であり、液状物と作用物質との反応が酸化反応であり、高沸物質由来物が低沸点酸化生成物であり、金属含有触媒由来物が金属酸化物であり、反応混合物の分離が気-液集相分離であることを特徴とする請求項1記載の製法。

【請求項3】 作用物質が沈殿形成剤であり、液状物と作用物質との反応が沈殿形成反応であり、金属含有触媒由来物が反応混合物中で固体として存在する金属含有物であり、反応混合物の分離が固-液分離であることを特徴とする請求項1記載の製法。

【請求項4】 金属含有物が金属炭酸塩、金属水酸化物、金属酸化物、金属硫化物、金属硫酸塩から選ばれた金属化合物であることを特徴とする請求項3記載の製法。

【請求項5】 作用物質が反応性溶媒であり、液状物と作用物質との反応が加溶媒分解反応であり、高沸物質由来物が低沸点の加溶媒分解生成物であり、反応混合物の分離が蒸留分離であることを特徴とする請求項1記載の製法。

【請求項6】 反応性溶媒が水であり、加溶媒分解反応が加水分解反応であり、加溶媒分解生成物が芳香族モノヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項5記載の製法。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の芳香族カーボネート類の製法が連続的に行われることを特徴とする連続的芳香族カーボネート類の製法。

【請求項8】 出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該連続多段蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該連続多段蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを含む請求項7記載の連続的芳香族カーボネート類の製法。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7及び8に記載の芳香族カーボネート類の製法の何れかで製造された芳香族カーボネート類を用いてエステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造することを特徴とする芳香族ポリカーボネート類の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族カーボネート類の製造法に関するものである。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカ

ーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、純度の高い芳香族カーボネート類を長期間安定に製造することを可能にする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族カーボネートは、近年エンジニアリングプラスチックとしてその有用性が高まりつつある芳香族ポリカーボネートを、有毒なホスゲンを用いずに製造するための原料等として有用である。芳香族カーボネートの製法については、ジアルキルカーボネート、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を出発物質とし、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネートまたはそれらの混合物を反応物質とし、出発物質と反応物質のエステル交換反応を行わせて対応する芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を製造する方法が知られている。

【0003】しかしながら、これらのエステル交換反応は全て平衡反応であって、しかもその平衡が原系に偏っていることに加えて反応速度が遅いことから、この方法によって芳香族カーボネート類を工業的に製造するのは多大な困難を伴っていた。これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒に関するものであり、数多くの金属含有触媒が知られている。ジアルキルアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネートまたはそれらの混合物を製造する方法では、このような触媒として、例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類〔特開昭51-105032号公報、特開昭56-123948号公報、特開昭56-123949号公報（西独特許公開公報第2528412号、英特許第1499530号明細書、米国特許第4182726号明細書）〕、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物〔特開昭54-48733号公報（西独特許公開公報第2736062号）、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）、特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）、特開昭62-277345号公報、特開平1-265063号公報）、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類（特開昭57-176932号公報）、鉛化合物類（特開昭57-176932号公報）、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類（特開昭57-183745号公報）、チタン酸エステル類（特開昭58-185536号公報（米国特許第4410464号明細書））、ルイス酸とプロトン酸の混合物（特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書））、 Sc 、 Mo 、 Mn 、 Bi 、 Te 等の化合物（特開平1-265064号公報）、酢酸第2鉄（特開昭61-172852

号公報）等が提案されている。

【0004】また、アルキルアリールカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によってジアリールカーボネートとジアリールカーボネートに不均化させてジアリールカーボネートを製造する方法では、このような触媒として、例えば、ルイス酸およびルイス酸を発生する遷移金属化合物〔特開昭51-75044号公報（西独特許公開公報第2552907号、米国特許第4045464号明細書）〕、ポリマー性スズ化合物（特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書））、一般式 $\text{R}-\text{X}(\equiv\text{O})\text{OH}$ （式中 X は Sn 及び Tl から選択され、 R は1個炭化水素基から選択される。）で表される化合物、〔特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）〕、鉛触媒（特開平1-93560号公報）、チタンやジルコニウム化合物（特開平1-265062号公報）、スズ化合物（特開平1-265063号公報）、 Sc 、 Mo 、 Mn 、 Bi 、 Te 等の化合物（特開平1-265064号公報）等が提案されている。

【0005】一方、反応方式を工夫することによって平衡をできるだけ生成系側にずらし、芳香族カーボネートの収率を向上させる試みもなされている。例えば、ジメチルカーボネートとフェノールの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤とともに共沸によって除去する方法〔特開昭54-48732号公報（西独特許公開公報第736063号、米国特許第4252737号明細書）、特開昭61-291545号公報〕、副生してくるメタノールをモレキュラーシーブで吸着させて除去する方法〔特開昭58-185536号公報（米国特許第410464号明細書）〕が提案されている。

【0006】また、反応器の上部に蒸留塔を設けた装置によって、反応で副生してくるアルコール類を反応混合物から除去する方法も知られている（特開昭56-123948号公報（米国特許第4182726号明細書）の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）の実施例、特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）の実施例、特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報の実施例、特開昭62-277345号公報の実施例）。

【0007】さらに好ましい方法として、本出願人はジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的に反応させ、副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したアルキルアリールカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法（特開平3

一291257号公報)、及びアルキルアリアルカーボネートを連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的に反応させ、副生するジアルキルカーボネートを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したジアリアルカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す方法(特開平4-9358号公報)等を提案した。これらの方法は、芳香族カーボネート類を効率よく、かつ連続的に製造する方法を初めて開示したものであり、その後本出願人の提案をベースとする同様な連続的製造方法として、カラム型反応器内で接触エステル交換させる方法(特開平6-41022号公報、特開平6-157424号公報、特開平6-184058号公報)や、複数の反応槽を直列につなぐ方法(特開平6-234707号公報、特開平6-263694号公報)、気泡塔反応器を用いる方法(特開平6-298700号公報)、縦長反応槽を用いる方法(特開平6-345697号公報)等が出願されている。

【0008】これらの方法で芳香族カーボネート類を工業的に製造する場合、長期間安定に運転する方法についても提案されている。特開平6-157410号公報では、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族カーボネート類を製造する際、反応器内の脂肪酸アルコール類の濃度を2重量%以下にするように反応器に繋がった蒸留塔から脂肪酸アルコールを抜き出す方法が開示され、安定した連続運転ができる事が記載されている。該公報は、蒸留塔内における触媒析出の問題を生じさせないためのものである。また、特表平9-11049号公報では系内の触媒を含む液状物中において芳香族多価ヒドロキシ化合物およびまたはその残基が触媒の金属成分に対して重量比で2以下に保つことで触媒の析出を防ぎ長期間の安定運転を可能とする方法が開示されている。

【0009】一方、芳香族カーボネートをエステル交換反応で製造する際に、高沸物質が副生することも知られている。例えば、特開平6-172852号公報にはジメチルカーボネートをフェノールでエステル交換してジフェニルカーボネートを製造する際、ジフェニルカーボネートと同程度の沸点を持つ不純物を副生し、この不純物がジフェニルカーボネートに混入することにより、最終目的物、例えばポリカーボネートの着色を起こすことが記載されている。該公報には具体的に記載されていないが、ジアリアルカーボネートと同程度の沸点を持つ不純物として、ジアリアルカーボネートのフリース転移による異性体であるアリーロキシカルボニール(ヒドロキシ)-アリーレンが挙げられる。例えばジアリアルカーボネートがジフェニルカーボネートの場合には、アリーロキシカルボニール(ヒドロキシ)-アリーレンに対応する化合物としてサリチル酸フェニルが挙げられる。サリチル酸フェニルはジフェニルカーボネートより沸点が4〜5℃高い高沸物質である。

【0010】反応を長時間行くと、上記の高沸物質が次第に系内に蓄積するので、製品である芳香族カーボネートに混入する該高沸物質が増加して製品純度が低下してしまう。また、高沸物質が増加するにしたがい反応液の沸点が上昇するので、高沸物質の副生がさらに加速されるなどの問題があり、芳香族カーボネートを長期間安定して製造することは困難であった。そこで、該高沸物質を含む反応液を系外へ抜き出すことにより該高沸物質の系内での蓄積を防ぐ方法が考えられる。しかしながら、この方法では反応液に溶解しうる触媒を用いる場合、触媒もまた系外に排出せざるを得ない。該触媒と該高沸物質はいずれも反応液に溶解した状態で存在しているので、該触媒と該高沸物質を通常の分離法である蒸留法で分離するためには反応液を高濃度で加熱しなければならない。しかしながら、その結果、副生物がさらに生成してしまうのである。それゆえ、触媒と高沸物質を分離することは容易ではなかった。したがって、反応を継続させるためには、触媒を反応系に新たに供給しなければならず、その結果、多量の触媒が必要になってしまうという問題点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ジアルキルカーボネート、アルキルアリアルカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリアルカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、芳香族カーボネート類を製造する際、上記した欠点のない、多量の該触媒を必要とせず純度の高い芳香族カーボネートを安定して製造する方法を提供することにある。

【0012】

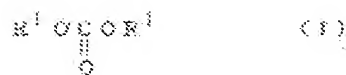
【課題を解決するための手段】本発明者らは、ジアルキルカーボネート、アルキルアリアルカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる出発物質と、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリアルカーボネート及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、芳香族カーボネート類を製造する際、系内から抜き出した、高沸物質および金属含有触媒を含む液状物を特定の作用物質と反応させることで、該高沸物質に由来する成分と該金属含有触媒に由来する成分が容易に分離でき、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させることで、触媒を新たに供給することなく高沸物質を分離できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明は、(1) 下記化7に示される一般式(1)で表されるジアルキルカーボネート、下記化8に示される一般式(2)で表されるアルキルアリアルカーボネート、及びそれらの混合物よりなる

群から選ばれる出発物質と、下記化9に示される一般式(3)で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、下記化10に示される一般式(4)で表されるアルキルアールカーボネート及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる反応物質とを金属含有触媒の存在下にエステル交換反応に付し、出発物質と反応物質とに対応する、下記化11に示される一般式(5)及び/又は下記化12に示される一般式(6)で表される芳香族カーボネート類を製造するに当たり、系内から高沸物質、及び金属含有触媒を含む液状物を抜き出し、該液状物を作用物質と反応させることによって高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物を得、該反応混合物を主として該高沸物質由来物からなる成分と主として該金属含有触媒由来物からなる成分に分離し、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させることを特徴とする芳香族カーボネート類の製法。

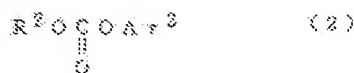
【0014】

【化7】



【0015】

【化8】



【0016】

【化9】



【0017】

【化10】



【0018】(式中、一般式(1)～(4)の R^1 、 R^2 及び R^3 の各々は独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基または炭素数6～10のアラールキル基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、及び Ar^3 の各々は独立に炭素数5～30の芳香族基を表す。)

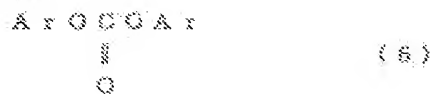
【0019】

【化11】



【0020】

【化12】



【0021】(式中、一般式(5)、(6)の R 及び Ar は、それぞれ、出発物質及び反応物質に対応して R^1 、 R^2 、 R^3 及び Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 から選ばれる。)

(2) 作用物質が酸化剤であり、液状物と作用物質との反応が酸化反応であり、高沸物質由来物が低沸点酸化生成物であり、金属含有触媒由来物が金属酸化物であり、反応混合物の分離が気-凝集相分離であることを特徴とする上記(1)の製法。(3) 作用物質が沈殿形成剤であり、液状物と作用物質との反応が沈殿形成反応であり、金属含有触媒由来物が反応混合物中で固体として存在する金属含有物であり、反応混合物の分離が固-液分離であることを特徴とする上記(1)の製法。

(4) 金属含有物が金属炭酸塩、金属水酸化物、金属酸化物、金属硫化物、金属硫酸塩から選ばれた金属化合物であることを特徴とする上記(3)の製法。(5)

作用物質が反応性溶媒であり、液状物と作用物質との反応が加溶媒分解反応であり、高沸物質由来物が低沸点の加溶媒分解生成物であり、反応混合物の分離が蒸留分離であることを特徴とする上記(1)の製法。(6) 反応性溶媒が水であり、加溶媒分解反応が加水分解反応であり、加溶媒分解生成物が芳香族モノヒドロキシ化合物であることを特徴とする上記(5)の製法。(7) 上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)の芳香族カーボネート類の製法が連続的に行われることを特徴とする連続的芳香族カーボネート類の製法。

(8) 出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該連続多段蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該連続多段蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことを含む上記(7)の連続的芳香族カーボネート類の製法。(9) 上記(1)、(2)、(3)、

(4)、(5)、(6)、(7)及び(8)の芳香族カーボネート類の製法の何れかで製造された芳香族カーボネート類を用いてエステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造することを特徴とする芳香族ポリカーボネート類の製法、を提供するものである。

【0022】本発明では、系内から高沸物質および金属含有触媒を含む液状物を抜き出し、該液状物を作用物質と反応させることによって高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物を得、該反応混合物を主として高沸物質由来物からなる成分と主として金属含有触媒由来物からなる成分に分離し、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させることを特徴としている。

【0023】前記したように、触媒と高沸物質を分離することは容易ではなく、高沸物質を分離した触媒を系内

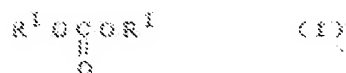
へ再循環させることは従来できなかった。本発明において高沸物質および金属含有触媒を含む液状物を特定の作用物質と反応させることで、該高沸物質由来成分と該金属含有触媒由来成分からなる混合物を得、該混合物が該高沸物質由来成分と該金属含有触媒由来成分とに容易に分離できるという新規な事実が発見されて、初めて、高沸を分離した触媒を循環させることが可能となったのである。

【0024】本発明により、高沸物を系内から分離できるので、系内の高沸物濃度を一定の値以下に保つことが可能となり、純度の高い芳香族カーボネートを製造することができる。また、触媒を循環して使用することができるため、必要な触媒の量が飛躍的に低減でき、かつ、高沸物質の系外への抜き出しを行う場合には必然的に発生する、高沸物質を含む不要な触媒廃液が発生しない。

【0025】以下に本発明について詳細に説明する。本発明で出発物質として用いられているジアルキルカーボネートとは、一般式(1)で表されるものである。

【0026】

【化13】



【0027】ここで、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10の脂環族基、炭素数6~10のアラールキル基を表す。このような R^1 としては、例えばメチル、エチル、プロピル(各異性体)、アリル、ブチル(各異性体)、ブテニル(各異性体)、ペンチル(各異性体)、ヘキシル(各異性体)、ヘプチル(各異性体)、オクチル(各異性体)、ノニル(各異性体)、デシル(各異性体)、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル(各異性体)、フェニルプロピル(各異性体)、フェニルブチル(各異性体)、メチルベンジル(各異性体)等のアラールキル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラールキル基において、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン等で置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

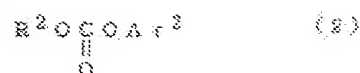
【0028】このような R^1 を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート(各異性体)、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート(各異性体)、ジブチルカーボネート(各異性体)、ジペンチルカーボネート(各異性体)、ジヘキシルカーボネート(各異性体)、ジヘキシルカーボネート(各異性体)、ジヘプチルカーボネート(各異性体)、ジオクチルカーボネート(各異性体)、ジノニルカーボネート(各異性体)、ジデシルカーボネート(各異性体)、ジ

シクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート(各異性体)、ジ(フェニルプロピル)カーボネート(各異性体)、ジ(フェニルブチル)カーボネート(各異性体)、ジ(クロロベンジル)カーボネート(各異性体)、ジ(メトキシベンジル)カーボネート(各異性体)、ジ(メトキシメチル)カーボネート、ジ(メトキシエチル)カーボネート(各異性体)、ジ(クロロエチル)カーボネート(各異性体)、ジ(シアノエチル)カーボネート(各異性体)等が挙げられる。

【0029】これらのジアルキルカーボネートの中で、本発明において好ましく用いられるのは、 R^1 が炭素数4以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。また、本発明で出発物質として用いられるアルキルアリールカーボネートとは、一般式(2)で表されるものである。

【0030】

【化14】



【0031】ここで R^2 は R^1 と同じでも異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10の脂環族基、炭素数6~10のアラールキル基を表し。 Ar^2 は炭素数5~30の芳香族基を表す。このような R^2 としては、前記の R^1 に例示したものと同様の基が挙げられる。また Ar^2 としては、例えば、フェニル、トリル(各異性体)、キシリル(各異性体)、トリメチルフェニル(各異性体)、テトラメチルフェニル(各異性体)、エチルフェニル(各異性体)、プロピルフェニル(各異性体)、ブチルフェニル(各異性体)、ジエチルフェニル(各異性体)、メチルエチルフェニル(各異性体)、ペンチルフェニル(各異性体)、ヘキシルフェニル(各異性体)、シクロヘキシルフェニル(各異性体)等の、フェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル(各異性体)、エトキシフェニル(各異性体)、プロトキシフェニル(各異性体)等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル(各異性体)、クロロフェニル(各異性体)、ブロモフェニル(各異性体)、クロロ(メチル)フェニル(各異性体)、ジクロロフェニル(各異性体)等の各種ハロゲン化フェニル基類；下記一般式(7)で示される各種置換フェニル基類；

【0032】

【化15】

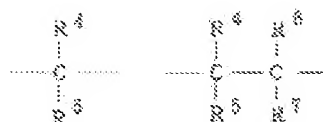


【0033】(ただし、Aは単なる結合、-O-、-S-

一、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 等の2個の基、下記化16に示されるアルキレン基もしくは置換アルキレン基、または下記化17に示されるシクロアルキレン基を表し、また、芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。

【0034】

【化16】



【0035】(ここで R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々は独立に水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0036】

【化17】



【0037】(ここで k は3~11の整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリール基ハロゲン原子等で置換されていてもよい)

ナフチル(各異性体)、メチルナフチル(各異性体)、ジメチルナフチル(各異性体)、クロロナフチル(各異性体)、メトキシナフチル(各異性体)、シアノナフチル(各異性体)等のナフチル基及び各種置換ナフチル基類；ピリジン(各異性体)、クマリル(各異性体)、キノリル(各異性体)、メチルピリジル(各異性体)、クロロピリジル(各異性体)、メチルクマリル(各異性体)、メチルキノリル(各異性体)等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。

【0038】このような R^2 および Ar^2 を有するアルキルアリールカーボネートとしては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート(各異性体)、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート(各異性体)、ベンチルフェニルカーボネート(各異性体)、ヘキシルフェニルカーボネート(各異性体)、ヘプチルフェニルカーボネート(各異性体)、オクタトリルカーボネート(各異性体)、ノニル(エチルフェニル)カーボネート(各異性体)、デシル(ブチルフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルトリルカーボネート(各異性体)、エチルトリルカーボネート(各異性体)、プロピルトリルカーボネート(各異性体)、ブチルトリルカーボネート(各異性体)、アリルトリルカーボネート(各異性体)、メチルキレリルカーボネート(各異性体)、メチル(トリメチルフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(クロロフェニル)カーボネ

ート(各異性体)、メチル(ニトロフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(メトキシフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(ナフチル)カーボネート(各異性体)、メチル(ピリジル)カーボネート(各異性体)、エチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(ベンゾイルフェニル)カーボネート(各異性体)、エチルキシリルカーボネート(各異性体)、ベンチルキシリルカーボネート等が挙げられる。

【0039】これらのアルキルアリールカーボネートの中で、 R^2 が炭素数1~4のアルキル基であり、 Ar^2 が炭素数6~10の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。本発明の出発物質は、上記一般式(1)で表されるジアルキルカーボネート、一般式(2)で表されるアルキルアリールカーボネート及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる。

【0040】本発明で反応物質として用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物とは、下記一般式(3)で表されるものであり、芳香族基に直接ヒドロキシル基が結合しているものであれば、どのようなものであってもよい。

【0041】

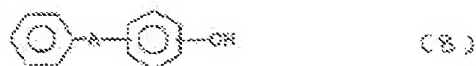
【化18】



【0042】ここで Ar^1 は Ar^2 と同じでも異なってもよく、炭素数5~30の芳香族基を表す。このような Ar^1 としては上記の Ar^2 に例示したものと同様なものが挙げられる。このような Ar^1 を有する芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール(各異性体)、キシレノール(各異性体)、トリメチルフェノール(各異性体)、テトラメチルフェノール(各異性体)、エチルフェノール(各異性体)、プロピルフェノール(各異性体)、ブチルフェノール(各異性体)、ジエチルフェノール(各異性体)、メチルエチルフェノール(各異性体)、メチルプロピルフェノール(各異性体)、ジプロピルフェノール(各異性体)、メチルブチルフェノール(各異性体)、ベンチルフェノール(各異性体)、ヘキシルフェノール(各異性体)、シクロヘキシルフェノール(各異性体)等の各種アルキルフェノール類；メトキシフェノール(各異性体)、エトキシフェノール(各異性体)等の各種アルコキシフェノール類；一般式(8)で表される各種置換フェノール類；

【0043】

【化19】



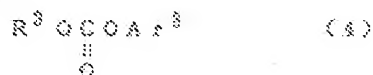
【0044】(ここで、 A は前記の通りの基である。)ナフトール(各異性体)及び各種置換ナフトール類；ヒ

ドロキシピリジン（各異性体）、ヒドロキシマリン（各異性体）、ヒドロキシキノリン（各異性体）等のヘテロ芳香族モノヒドロキシ化合物類等が用いられる。これらの芳香族モノヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、 Ar^1 が炭素数6から10の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。

【0045】また、本発明で反応物質として用いられるアルキルアリアルカーボネートとは、下記一般式（4）で表されるものである。

【0046】

【化20】



【0047】ここで R^1 は R^2 、 R^3 と同じでも異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基、炭素数6～10のアラルキル基を表し、 Ar^1 は Ar^2 、 Ar^3 と同じでも異なってもよく、炭素数5～30の芳香族基を表す。このような R^1 としては、前記の R^1 に例示したものと同様な基が

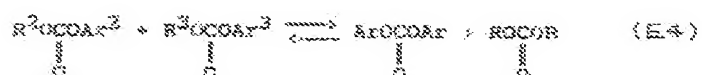
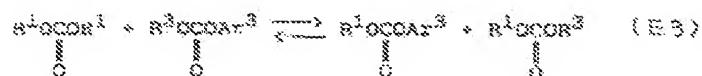
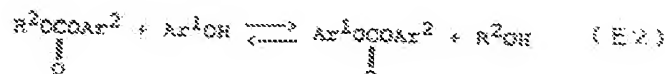
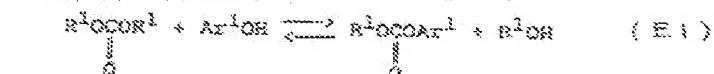
挙げられ、また Ar^1 としては、前記の Ar^1 に例示したものと同様なものが挙げられる。

【0048】このような R^1 および Ar^1 を有するアルキルアリアルカーボネートとしては、前記一般式（2）の場合に例示したものと同様なものが挙げられる。これらのアルキルアリアルカーボネートの中で、 R^1 が炭素数1～4のアルキル基であり、 Ar^1 が炭素数6～10の芳香族基であるものが好ましく用いられ、さらに特に好ましいのはメチルフェニルカーボネートである。

【0049】本発明の反応物質は、上記一般式（3）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物、一般式（4）で表されるアルキルアリアルカーボネート及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる。本発明の、金属含有触媒の存在下、出発物質と反応物質とを反応させて、芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を製造する方法に含包されるエステル交換反応は下記化21に示される反応式（E1）、（E2）、（E3）、（E4）で代表される。

【0050】

【化21】



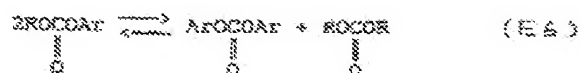
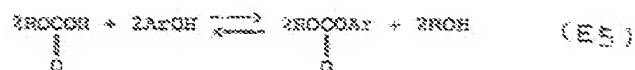
【0051】（ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は上記に定義した通りである。反応式（E4）において各 Ar は独立に Ar^1 または Ar^2 を示し、各 R は独立に R^1 または R^2 を表す。反応式（E4）において $R^1=R^2$ 、 $Ar^1=Ar^2$ の場合、反応は同一種分子間エステル交換反応であって、通常不均化反応とも称される。）

本発明の方法により、反応式（E1）、（E2）、（E3）及び（E4）の各反応を行う場合、出発物質のジアルキルカーボネートおよびアルキルアリアルカーボネートは、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。また反応物質の芳香族モノヒドロキシ化合物およびアルキルアリアルカーボネートも、それぞれ1種でもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0052】なお、反応式（E4）で表されるエステル交換反応において $R^1=R^2=R^3$ 、 $Ar^1=Ar^2=Ar^3$ である場合は、1種類のアルキルアリアルカーボネートの同一種分子間エステル交換反応によりジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートが得られることになり、好ましい方法である。さらに、反応式（E1）および反応式（E4）において、 $R^1=R^2=R^3=R$ 、 $Ar^1=Ar^2=Ar^3=Ar$ である場合は、反応式（E1）で表される反応と反応式（E4）で表される反応とを組み合わせることによって、下記化22に示される反応式（E5）及び反応式（E6）で表されるようにジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物から、アルキルアリアルカーボネートを經由してジアリアルカーボネートが得られることになり、本発明の特に好ましい実施態様といえる。

【0053】

【化22】



【0054】反応式(E6)で表される反応で副生して来るジアルキルカーボネートを反応式(E5)で表される反応の原料として再循環すれば、結果的には1モルのジアルキルカーボネートと2モルの芳香族モノヒドロキシ化合物から、1モルのジアリールカーボネートと2モルの脂肪族アルコールが得られることになる。上記反応式(E5)において、 $\text{R}=\text{CH}_3$ 、 $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ の場合、最も簡単なジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネートとフェノールから、ポリカーボネートや、イソシアネートの原料として重要なジフェニルカーボネートが得られるため、特に重要である。

【0055】本発明で使用される金属含有触媒とは、前記反応式(E1)～反応式(E4)の反応を促進する金属含有触媒であり、例えば下記の化合物から選択される。

<鉛化合物> PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 等の酸化鉛類； PbS 、 Pb_2S 等の硫化鉛類； $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ 等の水酸化鉛類； Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等の亜ナマリ酸塩類； Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ 、 K_2PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等の鉛酸塩類； PbCO_2 、 $2\text{PbCO}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類； Bu_3Pb 、 Ph_3Pb 、 Bu_2PbCl 、 Ph_2PbBr 、 Ph_2Pb (又は Ph_2Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO 等の有機鉛化合物類(Bu はブチル基、 Ph はフェニル基を示す。)； $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類； $\text{Pb}-\text{Na}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sb}$ 等の鉛の合金類；ホウエン塩、センアエン塩等の鉛塩物類、及びこれらの鉛化合物の水和物；

<銅銀金属の化合物> CuO 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレフィン酸銅、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、ピクリン酸銀、 $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{ClO}_3$ 、 $\text{Ag}(\text{フルバレン})\text{NO}_3$ 、 $[\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_n$ 等の銅銀金属の塩及び錯体(acac はアセチルアセトンキレート配位子を表

す。)

<アルカリ金属の錯体> $\text{Li}(\text{acac})_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 等のアルカリ金属の錯体；

<亜鉛の錯体> $\text{Zn}(\text{acac})_3$ 等の亜鉛の錯体；

<カドミウムの錯体> $\text{Cd}(\text{acac})_3$ 等のカドミウムの錯体；

<鉄族金属の化合物> $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}(\text{メシチレン})_2$ 、 $(\text{Ph})_2\text{CoC}_6\text{F}_5$ 、 $(\text{CO})_7\text{Ni}$ 、 $\text{Ni}-\text{マ}-\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体；

<ジルコニウム錯体> $\text{Zr}(\text{acac})_3$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体；

<ルイス酸類化合物> AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (ここで X はハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。)等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物；

<有機スズ化合物> $(\text{CH}_3)_4\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnOH}$ 、 Ph_3SnOH 、 Bu_3SnO 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SnO}$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等の有機スズ化合物；

等が用いられる。

【0056】もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族モノヒドロキシ化合物類、アルキルアリールカーボネート類、ジアリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

【0057】これらの金属含有触媒は、反応条件において反応液への溶解度の高いものであることが好ましい。好ましい金属含有触媒としては、 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 、 SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_4$ 、 Bu_2SnO 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OPh})_3$ 等、又はこれらをフェノール

又は反応液等で処理したもの等が挙げられる。

【0058】本発明において、エステル交換反応の反応器の形式に特に制限はなく、攪拌槽方式、多段攪拌槽方式、多段蒸留塔を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。これらの反応器はバッチ式、連続式のいずれでも使用できる。平衡を生成系側に効率的にずらすという点で、多段蒸留塔を用いる方法が好ましく、多段蒸留塔を用いた連続法が特に好ましい。多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なのであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鏝トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した階段塔方式のものや、ラシヒリング、レーシングリング、ボールリング、ベルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、細段部分と充填物の充填された部分とをあわせてつ階段一充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。多段蒸留塔を用いて連続法を実施する場合、出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族カーボネートまたは芳香族カーボネート混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことにより芳香族カーボネート類が製造される。

【0059】本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の種類、原料の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力などの反応条件の違いによっても異なるが、原料の合計重量に対する割合で表して、通常0.0001～30重量%で使用される。本発明で行われるエステル交換反応の反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常0.001～50時間、好ましくは0.01～10時間、より好ましくは0.05～5時間である。

【0060】反応温度は、用いる原料化合物の種類によって異なるが、通常50～350℃、好ましくは100～280℃の範囲で行われる。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常0.1～2.0×10⁷ Paの範囲で行われる。本発明においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

【0061】本発明では、系内から高沸物質および金属含有触媒を含む液状物を抜き出し、該液状物を作用物質と反応させることによって高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物を得、該反応混合物を主として高沸物質由来物からなる成分と主として金属含有触媒由来物からなる成分に分離し、該金属含有触媒由来物を系内へ再循環させることを特徴としている。

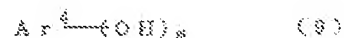
【0062】「系内」とは、反応器、反応器周辺の配管及び機器、触媒回収系の機器及び配管等の内部を示す。本発明の「高沸物質および金属含有触媒を含む液状物」とは、反応器に供給する触媒および高沸物質を含む液や、反応器中の高沸物質と触媒を含む反応液、反応器から排出される触媒と高沸物質を含む反応液、及びその反応液の一部を蒸発させ、触媒および高沸物質の濃度を高めた濃縮液等を意味し、触媒が全て溶解している場合もあり、スラリー状の場合もある。スラリー状の場合には、スラリー中の溶解していない部分も「高沸物質および金属含有触媒を含む液状物」に含まれる。

【0063】本発明で言う高沸物質とは、その沸点が本発明で製造する芳香族カーボネート類の沸点と同じであるかまたは高い有機物質を指し、例えば、芳香族多価ヒドロキシ化合物およびその残基、芳香族カルボキシル化合物およびその残基、キサントン類などが挙げられる。また、上記の芳香族多価ヒドロキシ化合物およびその残基、芳香族カルボキシル化合物およびその残基、キサントン類などが、さらに反応して生成する高分子量の副生物も同様に高沸物質として挙げられる。

【0064】該芳香族多価ヒドロキシ化合物は下記の一般式(9)で表され、

【0065】

【化23】

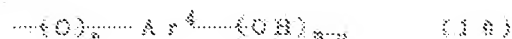


【0066】(式中、Ar⁴ はm個の芳香族基を表し、mは2以上の整数を表し、各-OH基はAr⁴ 基のいずれの位置に結合していてもよい。)

該芳香族多価ヒドロキシ化合物の残基は、下記の一般式(10)で表され、金属含有触媒の金属、ジアルキルカーボネートまたはアルキルアリアルカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、アルキルアリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及びジアルキルカーボネート、アルキルアリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種に化学的に結合した状態で存在している。

【0067】

【化24】



【0068】(式中、Ar⁴ とmは上記した通りであ

り、nは1～mの整数であって、—OH基および—O—基はそれぞれA¹基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。）

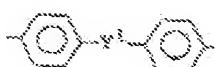
一般式(9)と(10)のA¹の例としては、下記の式(11)、(12)、(13)、(14)、(15)で表される芳香族基が挙げられる。

【0069】

【化25】



(11)



(12)

【0070】(式中、Y¹は、単結合、炭素数1～30を有する2価のアルカン基、または—O—、—CO—、—S—、—SO₂—、—SO—および—COO—から選ばれる2価の基を表す。)

【0071】

【化26】

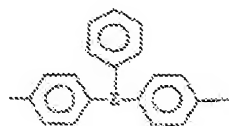


(13)

【0072】(式中、Y¹は上記の通りである。各Y¹は同じでも異なってもよい。)

【0073】

【化27】



(14)

【0074】(式中、Zは、炭素数1～30を有する3価のアルカン基、3価の芳香族基等の3価の基を表す。芳香環の一つ以上の水素原子が、他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されていてもかまわない。)

【0075】

【化28】



(15)

【0076】このような、芳香族多価ヒドロキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、トリヒドロキシベンゼン(各異性体)、ビス—(ヒドロキシフェニル)—プロパン(各異性体)、ビス—(ヒドロキシフェニル)—メタン(各異性体)、ビス—(ヒドロキシフェニル)—エーテル(各異性体)、ビ

ス—(ヒドロキシフェニル)—ケトン(各異性体)、ビス—(ヒドロキシフェニル)—スルホン(各異性体)、ビス—(ヒドロキシフェニル)—スルフィド(各異性体)、ジヒドロキシジフェニル(各異性体)、ビス—(ジヒドロキシフェニル)—メタン(各異性体)、2—(ヒドロキシフェニル)—ヒドロキシプロピルフェノール、ジヒドロキシ—(ヒドロキシフェニル)ジフェニル(各異性体)、トリ—(ヒドロキシフェニル)—エタン(各異性体)、トリ—(ヒドロキシフェニル)—ベンゼン(各異性体)、ジヒドロキシナフタレン(各異性体)、トリヒドロキシナフタレン(各異性体)等が挙げられる。

【0077】これらの芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基の中でも、本発明の芳香族カーボネートを製造する際に製造プロセス内に存在しやすいものは特に注意をする必要がある。存在しやすい芳香族多価ヒドロキシ化合物としては、下記の(A)、(B)、および(C)を挙げることができる。

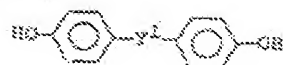
(A) 反応物質としての芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物。

(B) 該エステル交換反応で得られるジアリールカーボネートのフリース転移による生成物及びその酸化生成物。

(C) 反応物質としてのフェノールに由来し、下記の一般式(16)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物およびその酸化生成物。

【0078】

【化29】



(16)

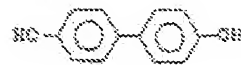
【0079】(式中、Y¹は前記の通りである。)

上記の、芳香族モノヒドロキシ化合物の酸化生成物

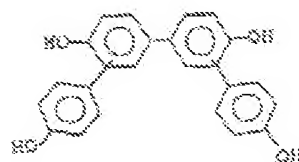
(A)の例としては、下記式(17)および(18)で表される化合物を挙げるすることができる。

【0080】

【化30】



(17)



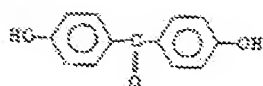
(18)

【0081】ジアリールカーボネートのフリース転位による生成物(B)の例としては、下記の式(19)、

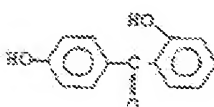
(20)及び(21)で表される化合物を挙げるができる。

【0082】

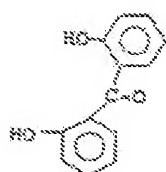
【化31】



(19)



(20)



(21)

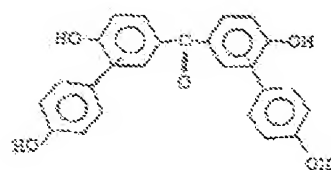
【0083】上記式(19)で表される化合物の酸化生成物の例としては、下式(22)及び(23)で表される化合物を挙げることができ、また、上記式(20)及び(21)で表される化合物のそれぞれの酸化生成物の例としては、下式(24)及び(25)で表される化合物を挙げることができる。

【0084】

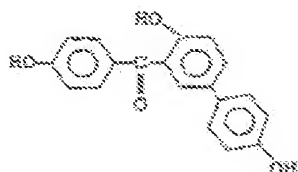
【化32】



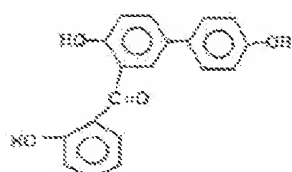
(22)



(23)



(24)

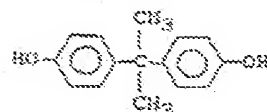


(25)

【0085】上記の、式(16)によって表される芳香族ジヒドロキシ化合物(C)の例としては、下記式(26)で表される化合物を挙げることができる。

【0086】

【化33】

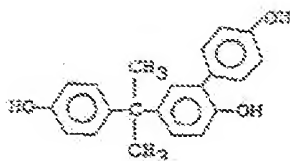


(26)

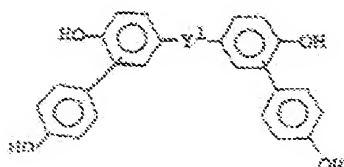
【0087】上記の式(26)で表される化合物の酸化生成物の例としては、下記式(27)及び(28)で表される化合物を挙げることができる。

【0088】

【化34】



(27)



(28)

【0089】(式中、Y¹ は前記の通りである。)

(A)のタイプの芳香族多価ヒドロキシ化合物が、製造プロセス内に存在する原因としては、芳香族カーボネートを製造する際、系内への微量の酸害の混入により芳香族モノヒドロキシ化合物が酸化されて生成することによって存在する場合や、原料の芳香族モノヒドロキシ化合物中に含まれる不純物として反応系に混入することによって存在する場合等が挙げられる。(A)の芳香族多価ヒドロキシ化合物の代表例としては、ジヒドロキシベンゼン(各異性体)、ジヒドロキシフェニル(各異性体)等が挙げられる。

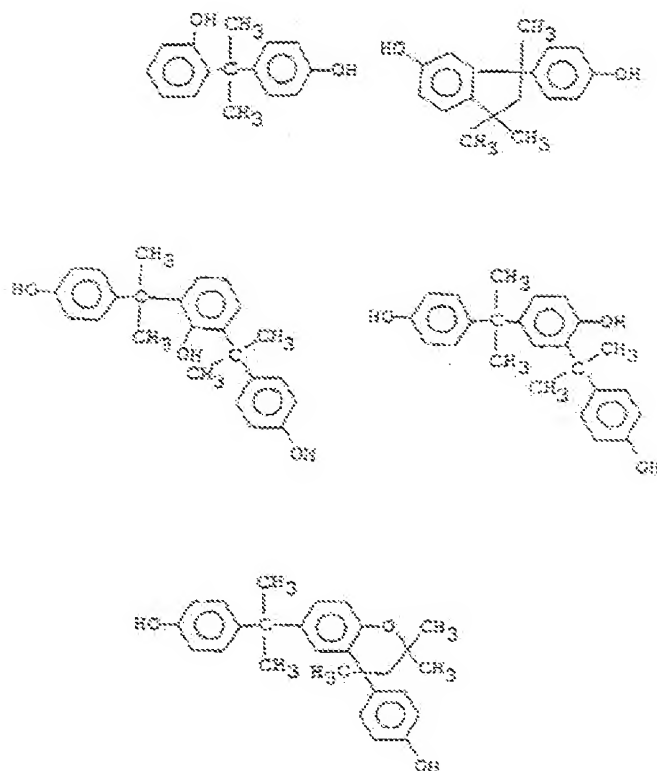
【0090】(B)のタイプのジアリールカーボネートのフリース転移による生成物は、ジアリールカーボネートを製造する際に副反応により生成しやすい。(B)の多価ヒドロキシ化合物の例としては、2,2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0091】(C)のタイプの芳香族ジヒドロキシ化合物は、一般的に芳香族ポリカーボネートのモノマーとして用いられる化合物である。この芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換により芳香族ポリカーボネートを製造することができるが、エステル交換反応の際には芳香族モノヒドロキシ化合物が副生する。副生する芳香族モノヒドロキシ化合物を本発明の反応物質として使用する場合には、(C)のタイプの芳香族ジヒドロキシ化合物が混入しやすい。このような多価ヒドロキシ化合物の代表例としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0092】また、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン中に通常混在する下記のような芳香族多価ヒドロキシ化合物も、本発明の芳香族多価ヒドロキシ化合物に含まれる。

【0093】

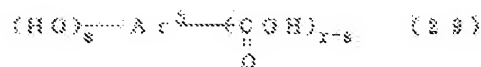
【化35】



【0094】本発明でいう高沸物質に含まれる芳香族カルボキシル化合物は下記的一般式(29)で表される。

【0095】

【化36】

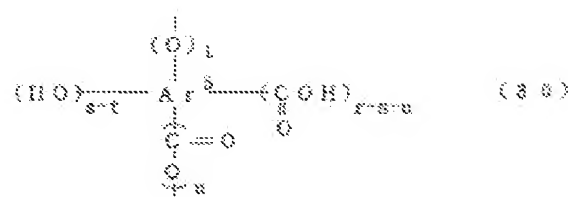


【0096】(式中、 Ar^r は r 個の芳香族基であり、 r は1以上の整数であり、 s は0～ $r-1$ の整数であり、各 $-OH$ 基および $-(COOH)$ 基は Ar^r 基のいずれの位置に結合していてもよい。)

該芳香族カルボキシル化合物の残基は、下記的一般式(30)で表され、且つ、金属含有触媒の金属、ジアルキルカーボネートまたはアルキルアリアルカーボネートに由来するアルコキシカルボニル基、アルキルアリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートに由来するアリーロキシカルボニル基、及びジアルキルカーボネート、アルキルアリアルカーボネートまたはジアリアルカーボネートに由来するカルボニル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種に化学的に結合した状態で存在している。

【0097】

【化37】



【0098】(式中、 Ar^r 、 r および s は上記した通りであり、 t は0～ s の整数であり、 u は0～ $r-s$ の整数であって、 $-OH$ 基、 $-(COOH)$ 基、 $-O-$ 基および $-(COO)-$ 基はそれぞれ Ar^r 基の芳香族環上のいずれの位置に結合していてもよい。)

このような、芳香族カルボキシル化合物およびその残基の具体例としては、安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類；安息香酸メチル、安息香酸フェニル、テレフタル酸ジメチル等の芳香族カルボン酸エステル類；サリチル酸、 p -ヒドロキシ安息香酸、 m -ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸(各異性体)、カルボキシフェノール(各異性体)、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-カルボキシ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシ芳香族カルボン酸類；サリチル酸フェニル、 p -ヒドロキシ安息香酸フェニル、サリチル酸トリル、 p -ヒドロキシ安息香酸トリル、ジヒドロキシ安息香酸フェニル(各異性体)、ジヒドロキシ安息香酸トリル(各異性体)、ジヒドロキシ安息香酸フェニル(各異性体)、フェノキシカルボニルジフェノール(各異性体)、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-

トロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[(3'-メトキシカルボニル-1'-メトキシカルボニルオキシ)フェニル]プロパン等のアルコキシカルボニル-(アルコキシカルボニルオキシ)-アレーン類などが挙げられる。

【0099】これらの芳香族カルボキシル化合物及びその残基の中でも、本発明の芳香族カーボネートを製造する際に製造プロセス内に存在しやすいものは特に注意する必要がある。存在しやすい芳香族カルボキシル化合物としては、下記の(D)および(E)を挙げることができる。

(D)本発明のエステル交換反応で得られる芳香族カーボネートのフリース転移による生成物およびその加水分解生成物、(E)芳香族多価ヒドロキシ化合物のエステル交換反応生成物のフリース転移による生成物およびその加水分解生成物、前記したように、本発明の芳香族カーボネート類の製法において、ジメチルカーボネートとフェノールからメチルフェニルカーボネートやジフェニルカーボネートを得る反応が特に重要であるので、この場合を例として上記(D)、(E)の、各芳香族カルボキシル化合物及びその残基を以下に例示する。

【0100】(D)の例としては、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸フェニル、p-ヒドロキシ安息香酸フェニル、サリチル酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、メトキシ安息香酸フェニル(各異性体)、フェノキシ安息香酸フェニル(各異性体)、フェノキシカルボニルオキシ安息香酸フェニル(各異性体)、フェノキシカルボニルオキシ安息香酸メチル(各異性体)、メトキシカルボニルオキシ安息香酸メチル(各異性体)等の化合物を挙げることができる。

【0101】(E)の例としてはジヒドロキシ安息香酸(各異性体)、ジヒドロキシ安息香酸フェニル(各異性体)、フェノキシカルボニルジフェノール(各異性体)、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[(3'-フェノキシカルボニル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン]等の化合物を挙げることができる。本発明の高沸物質に含まれるキサントン類としてはキサントンおよび該キサントンの芳香環に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル等のアルキル基；ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、トリロキシ等のアリールオキシ基；メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、プロポキシカルボニルオキシ、ブトキシカルボニルオキシ等のアルコキシカルボニルオキシ基；フェノキシカルボニルオキシ、トリロキシカルボニルオキシ等のアリールオキシカルボニルオキシ基；カルボキシル基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル、トリロキシカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；ベンゾイルオキシ、トリルカルボニルオ

キシ等のアリールカルボニルオキシ基などの各種置換基群から選ばれた少なくとも一つの置換基が置換したものが挙げられる。

【0102】本発明で用いる作用物質とは、高沸物質および/または金属含有触媒と反応する物質であり、反応の結果、分離可能な反応混合物を与える物質であればどのような物質でも用いることができる。例えば、酸化剤、還元剤、沈殿形成剤、吸着剤、反応性溶媒などが挙げられる。特に、酸化剤、沈殿形成剤、反応性溶媒などが好ましく用いられる。また、これらの作用物質はそれぞれ単独で用いることもできるし、2種類以上の作用物質を組み合わせて同時にまたは逐次的に用いることもできる。

【0103】本発明で言う高沸物質由来物とは、高沸物質が作用物質と反応して与える反応生成物および/または未反応の高沸物質である。また、金属含有触媒由来物とは、金属含有触媒が作用物質と反応して与える反応生成物および/または未反応の金属含有触媒である。高沸物質由来物と金属含有触媒由来物を含む反応混合物の分離は、該反応混合物を、主として高沸物由来物からなる成分と、主として金属含有触媒由来物に分離できる方法であれば、どのような分離方法でも用いることができる。例えば、気-液分離、気-固分離、気-固液混相分離等の気-凝集相分離；沈降分離、遠心分離、浮遊分離等の固-液分離；蒸留分離；抽出分離；吸着分離などが挙げられ、好ましくは沈降分離、蒸留分離、吸着分離などが用いられる。また、これらの分離方法はそれぞれ単独で用いることもできるし、2種類以上の分離方法を組み合わせて同時にまたは逐次的に用いることもできる。

【0104】該作用物質と該分離の組み合わせは特に限定されないが、本発明を実施する際の好ましい方法としては、以下の方法が挙げられる。

(I)該作用物質が酸化剤であり、該反応が酸化反応であり、該高沸物質由来物が低沸点酸化生成物であり、該金属含有触媒由来物が金属酸化物であり、該分離が気-凝集相分離である方法。

(II)該作用物質が沈殿形成剤であり、該反応が沈殿形成反応であり、該金属含有触媒由来物が該反応混合物中で固相として存在する金属含有物であり、該分離が固-液分離である方法。

(III)該作用物質が反応性溶媒であり、該反応が加溶媒分解反応であり、該高沸物質由来物が低沸点の加溶媒分解生成物であり、該分離が蒸留分離である方法。

【0105】前記(I)の方法を用いる場合、酸化剤としては、高沸物質を酸化して該高沸物質由来物として低沸点酸化生成物を与え、かつ、該金属含有触媒を酸化して該金属含有触媒由来物として金属酸化物を与える酸化剤が用いられる。そのような酸化剤としては例えば、空気、分子状酸素、オゾン、過酸化水素、酸化銀、過酢酸、過安息香酸、ベンゾイルパーオキサイド、tert

高沸物質より低沸点の化合物を与えるものであればどのような反応性溶媒でも用いることができる。例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、ブタノール（各異性体）等の低級アルコール類；酢酸、酢酸、プロピオン酸等の低級カルボン酸類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類などが用いられ、水、メタノール、エタノール、酢酸、酢酸メチル、酢酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが好ましく用いられ、さらに好ましくは水が用いられる。

【0114】本発明における加溶媒分解反応とは、反応性溶媒と高沸物質との反応を指し、生成した加溶媒分解生成物が、さらに脱炭酸反応等の加溶媒分解反応とは別種の反応を行っても良い。該低沸点の加溶媒分解生成物とは、高沸物質より低沸点のものであればよく、その種類や構造は、反応性溶媒や高沸物質の種類により異なるが、高沸物質が芳香族カルボキシル化合物の1種であるサリチル酸フェニルの場合を例にとりて以下に具体的に説明する。

(1) 反応性溶媒が水である場合：加水分解反応により、フェノールとサリチル酸が生成し、該サリチル酸がさらに脱炭酸反応を行いフェノールと二酸化炭素となる。

(11) 反応性溶媒がアルコールである場合：アルコールシスにより、サリチル酸アルキルとフェノールが生成する。

(111) 反応性溶媒がカルボン酸である場合：エステル交換反応により、サリチル酸とカルボン酸フェニルエステルが生成し、該サリチル酸がさらに脱炭酸反応を行いフェノールと二酸化炭素となる。

【0115】芳香族カルボキシル化合物として比較的構造の簡単なサリチル酸フェニルを例にとりて、上記の説明を行ったが、より複雑な芳香族カルボキシル化合物の場合でも同様な反応が進行し、対応する加溶媒分解生成物として、例えば、芳香族モノヒドロキシ化合物、低級カルボン酸と芳香族モノヒドロキシ化合物のエステル、芳香族カルボキシル化合物と低級アルコールのエステル、二酸化炭素などを生成する。特に芳香族モノヒドロキシ化合物は本発明の反応物質であり、再利用できるため、加溶媒分解生成物として好ましい。

【0116】該液状物には金属含有触媒が含まれており、該触媒は通常、加溶媒分解反応の触媒としても機能するので、加溶媒分解反応のために特に触媒を用いる必要はないが、反応速度を向上させる等の目的で触媒を用いることもできる。高沸物質と反応性溶媒の反応は反応条件によっても異なるが、通常、液相、固液混相、から選ばれた一つの相状態で行われる。反応温度は反応性溶媒の種類によっても異なるが、通常、 $-30 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は反応性溶媒の種類や反応

温度によっても異なるが通常 $0.001 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.1 \sim 20$ 時間である。反応圧力は通常 $10 \sim 10^7$ Paで行われる。該反応はバッチ反応でも連続反応でも実施することができる。

【0117】金属含有触媒は加溶媒分解反応を行っても行わなくとも良い。反応性溶媒として水やアルコール類を用い、高沸物質である芳香族カルボキシル化合物を含む液状物と反応させる場合には、脱炭酸反応も進行するために高沸物質由来物の一つとして二酸化炭素が生成する。したがって、該二酸化炭素が沈殿形成剤として作用して金属含有触媒と反応し、金属炭酸塩等の金属含有物が溶解状態でおよび/または固体として得られることもある。

【0118】前記(111)の場合、反応混合物の分離は蒸留分離であり、高沸物質由来物である低沸点の加溶媒分解生成物が主として留出物として得られる。金属含有触媒は、蒸留釜残渣に含まれる。該蒸留分離の際の温度は、釜部の液温で表現して通常、 $10 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で行われる。圧力は通常、 $0.1 \sim 1.0 \times 10^5$ Pa、好ましくは $1.0 \sim 1.0 \times 10^5$ Paで行われる。蒸留はバッチでも連続でも実施することができる。

【0119】液状物と作用物質との反応混合物を分離して得られた金属含有触媒由来物を系内へ再循環させるに際しては、反応混合物を分離して得た、液体、固体または固液混相状態の金属含有触媒由来物を含む成分をそのまま系内へ再循環させることもできるし、あるいは、該成分に該金属含有触媒由来物以外の成分が含まれている場合には該成分の一部または全部を分離してから、系内へ再循環させることもできる。また、該金属含有触媒由来物を出発物質や反応物質と反応させて得られる反応液またはスラリーを再循環させることもでき、これは該金属含有触媒由来物が固体または固液混相状態である場合に好ましい方法である。

【0120】系内から抜き出す液状物中の高沸物質の濃度については、該高沸物質の種類によっても異なるが、該高沸物質の量を極端に低くすることは抜き出す液状物の量が多くなりすぎるので好ましくない。また、高沸物質の濃度が高すぎると沸点や粘度が増加し、取り扱いが困難となる。従って、抜き出す液状物中の高沸物質濃度は、通常 $0.01 \sim 99$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 99$ 重量%、さらに好ましくは $1 \sim 90$ 重量%である。また、高沸物質が芳香族多価ヒドロキシ化合物である場合、反応器や配管における触媒の析出や付着を防ぐためには、該芳香族多価ヒドロキシ化合物の、液状物中の触媒の金属に対する重量比が通常2以下で行われる。

【0121】本発明の好ましい態様として、エステル交換法芳香族ポリカーボネートに、本発明の方法で精製したジアリールカーボネートを利用することが挙げられる。エステル交換法で芳香族ポリカーボネートを製造す

るにあたり、本発明の方法で製造されたジアリールカーボネートを用いることにより、高い重合速度で重合することが可能となる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物と本発明の方法で精製されたジアリールカーボネートから得られるエステル交換法芳香族ポリカーボネートは着色がなく高品質である。

【0122】本発明の方法を達成する装置の材質に特に制限はないが、通常ステンレススチールやガラスライニング等から選ばれる。

【0123】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、触媒濃度はICP（高感度誘導結合型プラズマ発光分析計）を用いて分析した。液中の有機成分濃度は、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

【0124】なお、触媒に配位している高沸物質の濃度については、トリフルオロ酢酸で配位子交換した後、ガスクロマトグラフで測定した。液状物中の高沸物質の総濃度は以下のようにして求めた。該液状物を小型蒸留装置で蒸留し、目的とする芳香族カーボネートより高沸点の留分または釜残液中の有機成分の合計重量を算出し、該合計重量の該液状物重量に対する重量百分率を液状物中の高沸物質の総濃度とした。

【0125】芳香族ポリカーボネートの数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。濃度は全て重量濃度で表した。

【0126】

【実施例1】

＜触媒の調整＞フェノール（以下、しばしばPhOHと称す。）40kgと一酸化鉛8kgを180℃で10時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒Aを調製した。

＜芳香族カーボネートの製造＞図1に示されるような装置を用いた。段数20のシェブトレイを装着した塔高6m塔径6インチの細段塔からなる連続多段蒸留塔1の塔頂2から0.5mの位置へ、ジメチルカーボネート（以下、しばしばDMCと称す。）、フェノール（フェノール中の多価ヒドロキシ化合物としての4,4'-ジヒドロキシジフェニルの濃度：30ppm）、及び触媒Aからなる混合物を導管3から予熱器4を経て液状で連続的に32kg/hrで供給し、連続多段蒸留塔1内を流下させることによって反応を行った。上記混合物中のジメチルカーボネートとフェノールの重量比は62/38であり、触媒Aは、導管13におけるPb濃度が0.038重量%になるような量を用いた（上記Pb濃度は導管13上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。）。連続多段蒸留塔1の塔底6には、ジメチルカーボネートを導管7より蒸発器8に導入し、ガス状にしたジメチルカーボネートを導管9より26kg/hrで供

給した。連続多段蒸留塔1の塔底温度は203℃、塔頂圧力は7.4×10⁴Paであった。塔頂2より留出するガスを導管10を経て、凝縮器11で凝縮して導管12より25kg/hrで連続的に抜き出した。塔底6から34kg/hrで連続的に抜き出した、目的生成物であるメチルフェニルカーボネート（以下、しばしばMPCと称す。）、触媒及び、高沸物質を含む反応混合物を導管13を経て蒸発器14へ導入した。蒸発器14のメチルフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管21より凝縮器22を経て導管23より32.95kg/hrで抜き出した。一方、蒸発器14中では触媒および高沸物質を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管15および導管16からリボイラー17に導入し、導管18より蒸発器14に循環した。濃縮液の残りを蒸発器14から導管15、導管19および導管3を経て再び連続多段蒸留塔1へ1kg/hrで供給した。導管19からの供給が開始されて以降は、導管3からのジメチルカーボネート、フェノール、及び触媒Aからなる混合物の導入量は必要に応じて調整された。

【0127】蒸発器14で形成された濃縮液の一部を、運転開始後400～5000時間の間、導管20より0.05kg/hrで連続的に系外に抜き出し、薄膜蒸留器33へ導入した。運転開始後400時間の時点で、導管15'に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが1.3重量%、および高沸物質の総濃度が1.7重量%、該高沸物質の成分である4,4'-ジヒドロキシジフェニルが0.7重量%含まれていた。薄膜蒸留器33の蒸発物を0.04kg/hrで連続的に導管35から抜き出し、導管49から系内へ循環した。一方、薄膜蒸留器33の底部に設けられた導管34から、触媒及び高沸物質を含む濃縮液を連続的に0.01kg/hrで抜き出し、貯槽36へ導入して、該貯槽36で該濃縮液を貯めた。運転開始後400時間の時点で、導管34に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが6.5重量%、および高沸物質の総濃度が8.6重量%、該高沸物質の成分である4,4'-ジヒドロキシジフェニルが3.6重量%含まれていた。反応開始後550時間後、貯槽36に貯めていた濃縮液のうち1kgを導管37から電気炉38へ導入し、導管39から空気を供給しながら昇温を開始し、炉内温度700℃を8時間保持する事で、大気圧下で該濃縮液の酸化を行った。該濃縮液中の有機物は由来する酸化反応生成物（二酸化炭素、水および低分子有機化合物）が排気管40から排出された。放熱後電気炉38内の酸化反応生成物の一部を取り出し分析したところ、触媒に由来する酸化生成物である一酸化鉛だけが検出された。これは、該濃縮液中の有機物が酸化反応を受け、揮発性の低沸点有機化合物である酸化反応生成物と

なったことを意味している。

【0128】上記電気炉38内の酸化反応生成物（一酸化鉛）0.07kgを、蒸留塔43と熱媒ジャケット（図示しない）を備えた反応釜42へ投入した。さらに、該蒸留釜42へフェノール1.2kgを投入した後、該反応釜42を熱媒温度160℃で6時間、大気圧下で加熱した。引き続き熱媒温度を200℃とすることで、生成した水および未反応のフェノールを蒸留塔43の塔頂に設けられた導管44から0.277kg抜き出した。該反応釜42内に残存する混合物の一部を抜き取り、分析したところ、ジフェノキシ鉛（Pb(OPh)₂）のフェノール溶液であった。上記混合物1kgを導管46から貯槽47へ導入し、該混合物を貯槽47内に貯めた。以後、貯槽36に貯めた濃縮液を100時間ごとに1kgずつ抜き出し、上記処理を行い、得られた混合物を貯槽47へ導入する操作を繰り返した。反応開始後600時間から該貯槽47の内容物を連続的に0.01kg/hの量で導管48から抜き出し、導管35から導入される混合物と合流し、導管49を経て、系内へ循環した。運転開始後400～600時間の間の導管23からの抜き出し量は32.99kg/hであった。運転開始後600～5000時間の間の導管23からの抜き出し量は33kg/hであった。運転開始後400～600時間の間、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのPb濃度が0.038重量%に維持できる量を導管3より供給した。運転は5000時間行った。導管49から触媒の循環を開始した。運転開始600時間以降においては、新たな触媒を系内に導入する必要は全くなかった。また、系内から抜き出される、触媒と高沸物質を含む液に対して上記の処理を行うことにより、触媒を含む廃液は全く発生しなかった。蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15'から運転開始後1000時間、2500時間及び5000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の総濃度がそれぞれ、1.7、1.8、1.8重量%であった。

【0129】また、析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共に安定に運転された。導管13に備えたサンプリングノズルから連続多段蒸留塔1から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。3000時間経過した時点の導管13中の反応混合物の組成は、PhOH:31重量%、MPC:9重量%、DPC:0.5重量%、アニソール（以下、しばしばANSと称す。）、0.1重量%、Pb:0.038重量%であった。導管23から抜き出される液から高沸物質は検出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0130】

【比較例1】蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液の導管20からの系外への抜き出しを行わず、かつ、反応開始400時間以降触媒の供給を行わないこと以外は、実施例1と全く同様に反応を行った。導管15'に設けた上記サンプリングノズルから、運転開始1000時間、2500時間および5000時間で抜き出した濃縮液中の高沸物質の総濃度は、5、2、1.4、6、32、0重量%であった。運転開始3000時間後の導管15'の組成は、PhOH:33重量%、MPC:6.5重量%、DPC:0.2重量%、ANS:0.1重量%、Pb:0.038重量%であった。導管23から抜き出される液には高沸物質が総濃度で表して1.5%含まれていた。反応開始5000時間後反応を停止し、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

【0131】

【比較例2】蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液の導管20からの系外への抜き出しを行なった後、薄膜蒸発器33の底部抜き出し液を貯槽36へ導入せずに触媒廃液貯槽（図示せず）へ導入し、貯槽47から系内への触媒の再循環を行わず、かつ、運転開始後600時間以降も、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのPb濃度が0.038重量%に維持できる量を導管3より供給したこと以外は、実施例1と全く同様に反応を行った。5000時間反応を行った。運転開始600～5000時間の間の導管3からの供給触媒は金属鉛に換算して2.86kg必要であった。また、運転開始600～5000時間の間に触媒廃液貯槽に貯まった、触媒および高沸物質を含む濃縮液の量は44kgであった。

【0132】

【実施例2】実施例1で得た触媒Aを用い、段数20のシープトレーを装着した塔高6m塔径4インチの細段塔からなる連続多段蒸留塔1よりなる図2に示した装置を用いて、メチルフェニルカーボネートからジフェニルカーボネート（以下しばしばDPC）を製造した。

【0133】連続多段蒸留塔1の塔頂2から2.0mの位置ヘミチルフェニルカーボネート及び触媒Aからなる混合物を導管3から予熱器4及び導管5を経て液状で連続的に8kg/hで供給し、連続多段蒸留塔1内で流下させて反応を行った。触媒Aは導管13におけるPb濃度が0.19重量%になるような量を用いた。（上記Pb濃度は導管13上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。）。連続多段蒸留塔1の塔底温度は195℃、塔頂圧力は 2.59×10^4 Paであった。塔頂2より留出するガスは導管25を経て凝縮器26で凝縮されて、一部は導管27および導管28より塔頂2に再循環し、残りの凝縮液を導管27および導管29より

2、4 kg/h_rで連続的に抜き出した。連続多段蒸留塔1の塔底6の反応混合物の一部を、導管30からリボイラー31及び導管32を経て塔底6に再循環し、残りの反応混合物は導管13から7、6 kg/h_rで蒸発器14へ供給した。蒸発器14のジフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管21より凝縮器22を経て導管23より5、6 kg/h_rで抜き出した。一方、蒸発器14中では触媒および高沸物質を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管15および導管16からリボイラー17および導管18を経て蒸発器14に循環した。濃縮液の残りを蒸発器14から導管15及び導管19および導管3を経て再び連続多段蒸留塔1へ2 kg/h_rで供給した。導管19からの供給が開始されて以降は、導管3からのメチルフェニルカーボネート及び触媒Aからなる混合物の導入量は必要に応じて調整された。

【0134】蒸発器14で形成された上記の濃縮液の一部を運転開始後400～5000時間の間、導管20より0、05 kg/h_rで連続的に系外に抜き出し、薄膜蒸留器33へ導入した。運転開始後1000時間の時点で、導管15'に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが0、7重量%、および高沸物質の純濃度が5、0重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが0、25重量%含まれていた。薄膜蒸留器33の蒸発物を0、04 kg/h_rで連続的に導管35から抜き出し、導管49から系内へ循環した。一方、薄膜蒸留器33の底部に設けられた導管34から、触媒及び高沸物質を含む濃縮液を連続的に0、01 kg/h_rで抜き出し、貯槽36へ導入して、該貯槽36で該濃縮液を貯めた。運転開始後1000時間の時点で、導管34に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが3、5重量%、および高沸物質の純濃度が24、8重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが1、3重量%含まれていた。

【0135】反応開始後550時間後、貯槽36に貯めていた濃縮液のうち1 kgを導管37から蒸留塔54と熱線ジャケット（図示しない）および攪拌器を備えた容積10リットルの反応釜50へ投入した。ジャケット温度180℃で加熱した該蒸留釜50へ二酸化炭素を3、9 Nl/h_rの流量で、同時に水を3、1 g/h_rの流量で、それぞれ2時間供給して、該反応釜50内で反応を行うことで、該反応器内に炭酸鉛を含む混合物が形成された。該反応は大気圧下で実施された。攪拌を停止し、該混合物中の生成した炭酸鉛を含む固体を沈降させた。沈降後、該混合物の上澄み液を導管53から抜き出した。該上澄み液中の鉛の濃度は400 ppmであった。次に、該反応釜50にフェノール1、021 kgを投入し、大気圧下、ジャケット温度180℃で攪拌した。その間、フェノールを該反応釜50の蒸留塔54を

経て導管55から0、1 kg/h_rの流量で留出させた。該反応釜50内では炭酸鉛とフェノールが反応してジフェニルキシ鉛と二酸化炭素および水が生成する反応が進行した。生成した水と炭酸ガスは前記の、留出フェノールとともに系外へ抜き出された。上記の操作を2時間続けて得られた混合物を、反応釜50から導管46を経て貯槽47へ導入し、該混合物を貯槽47内に貯めた。

【0136】以後、貯槽36に貯めた濃縮液を100時間ごとに1 kgずつ抜き出し、上記処理を行い、得られた混合物を貯槽47へ導入する操作を繰り返した。反応開始後600時間から該貯槽47の内容物を連続的に0、01 kg/h_rの量で導管48から抜き出し、導管35から導入される混合物と合流し、導管49を経て、系内へ循環した。運転開始後400～600時間の間の導管23からの抜き出し量は5、55 kg/h_rであった。運転開始後600～5000時間の間の導管23からの抜き出し量は5、6 kg/h_rであった。運転開始400～600時間の間、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのPb濃度が0、19重量%に維持できる量を導管3より供給した。

【0137】運転は5000時間行なった。導管49から触媒の循環を開始した。運転開始600時間以降においては、導管3から系内に導入する触媒量はPb重量で表現して0、0033 g/h_rにすぎなかった。また、この導管3から導入する触媒を製造する際に必要な鉛化合物として、導管53から抜き出した前記の上澄み液を焼却して得られた酸化鉛を用いることができたので、結局、新たな触媒を系内に導入することは全くなかった。また、上記のように、該上澄み液を焼却して鉛化合物を回収したので、触媒を含む廃液は全く発生しなかった。蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15'から運転開始後1000時間、2500時間及び5000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の純濃度がそれぞれ、5、0、5、1、5、1重量%であった。また該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルの濃度がそれぞれ0、25、0、25、0、26重量%であった。

【0138】また、析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共に安定に運転された。導管13に備えたサンプリングノズルから連続多段蒸留塔1から抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。3000時間経過した時点の導管13中の反応混合物の組成は、MPC：23、8重量%、DPC：74、6重量%、Pb：0、19重量%であった。導管23から抜き出される液から高沸物質は検出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0139】

【比較例3】蒸発器14で形成された触媒および高沸物

質を含む濃縮液の導管20からの系外への抜き出しを行なった後、薄膜蒸発器33の底部抜き出し液を貯槽36へ導入せずに、触媒液貯槽（図示せず）へ導入し、貯槽47から系内への触媒の再循環を行わず、かつ、運転開始後600時間以降も、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのPb濃度が0.19重量%に維持できる量を導管3より供給したこと以外は、実施例2と全く同様に反応を行った。

【0140】5000時間反応を行った。運転開始600～5000時間の間の導管3からの供給触媒は金属鉛に換算して1.54kg必要であった。また、運転開始600～5000時間の間に触媒液貯槽に貯まった、触媒および高沸物質を含む濃縮液の量は44kgであった。

【0141】

【実施例3】実施例1で得た触媒Aを用い、図3に示した装置を用いて、ジフェニルカーボネートを製造した。段数40のシブトレイを装着した塔高12m塔径8インチの欄段塔からなる連続多段蒸留塔1の塔頂3から0.5mの位置へジメチルカーボネート、フェノール（フェノール中の芳香族多価ヒドロキシ化合物としての4,4'-ジヒドロキシジフェニルの濃度：200重量ppm）、及びメチルフェニルカーボネートからなる混合物を導管3から予熱器4及び導管5を経て液状で連続的に31kg/hrで供給し、連続多段蒸留塔1内を流下させることによって反応を行った。上記混合物の各成分は、運転時の導管5における液（導管5の液は、蒸発器14から回収される導管19の液と、連続多段蒸留塔101から回収される導管129の液、導管3から導入する上記混合物が集合して形成される）の組成が、ジメチルカーボネート49.9重量%、フェノール44.7重量%、メチルフェニルカーボネート4.9重量%になるような量を用いた。連続多段蒸留塔1の塔底6には、ジメチルカーボネートを導管7より蒸発器8に導入してガス状にしたジメチルカーボネートを導管9を経て55kg/hrで供給した。なお触媒Aは、導管13におけるPb濃度が0.042重量%になるような量を触媒導入のための導管224より供給した（上記Pb濃度は導管13上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。）。連続多段蒸留塔1の塔底温度は203℃、塔頂圧力は 7.4×10^5 Paであった。なお、連続多段蒸留塔1は、断熱材で保温されており、一部をヒーター（図示しない）で加熱した。塔頂2より留出するガスを導管10を経て、凝縮器11で凝縮させて導管12より55kg/hrで連続的に抜き出した。塔底6から31kg/hrで連続的に抜き出した反応混合物は導管13を経て蒸発器14へ導入された。蒸発器14では触媒、及び芳香族多価ヒドロキシ化合物及びその残基を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管15及び導

管16からリボイラー17及び導管18を経て蒸発器14に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器14から導管15、導管19及び導管3を経て再び連続多段蒸留塔1へ1kg/hrで供給した。蒸発器14で形成された上記の濃縮液の一部は、運転開始後400～5000時間の間、導管20より0.05kg/hrで連続的に系外に抜き出し、薄膜蒸留器33へ導入した。

【0142】触媒Aを、導管20からの系外への抜き出し量に見合う量、つまり導管13でのPb濃度が0.042重量%に維持できる量を、導管224より供給した。一方、蒸発器14の蒸発物を導管21を経て、段数20のシブトレイを装着した塔高6m塔径10インチの欄段塔からなる連続多段蒸留塔101に、塔頂102から2.0mの位置に供給し、連続多段蒸留塔101内で反応を行った。導管105の混合物（導管105の混合物は、導管21の蒸発物と蒸発器114から回収される導管119の液が集合して形成される。）の組成は、DMC：43.1重量%、PhOH：24.5重量%、MPC：27.1重量%、DPC：4.5重量%であった。なお触媒は、導管113におけるPb濃度が0.16重量%になるような量を導管124より供給した。

（上記Pb濃度は導管113上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる。）連続多段蒸留塔101の塔底温度は198℃、塔頂圧力は 3.7×10^4 Paであった。塔頂102より留出するガスを導管125を経て凝縮器126で凝縮させて、一部は導管128より塔頂102にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管127及び導管129より予熱器4、導管5を経て、連続多段蒸留塔1に再循環させた。導管129から、連続多段蒸留塔1へのリサイクルを開始させてからは、導管5の液組成が上述の組成になるように、導管3からフェノールを新たに供給した。新たに供給するフェノール中に芳香族多価ヒドロキシ化合物として、4,4'-ジヒドロキシジフェニルが200重量ppm含まれていた。連続多段蒸留塔の塔底106の反応混合物の一部を、導管130からリボイラー131及び導管132を経て塔底106に再循環させ、残りの反応混合物を導管113から8.8kg/hrで蒸発器114へ供給させた。蒸発器114では触媒、及び高沸物質を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管115及び導管116からリボイラー117及び導管118を経て蒸発器114に循環させた。濃縮液の残りを、蒸発器114から導管115、導管119及び導管105を経て再び連続多段蒸留塔101へ2kg/hrで供給させた。蒸発器114で形成された上記の濃縮液の一部は、運転開始後400～5000時間の間、導管120より0.05kg/hrで連続的に系外に抜き出し、導管20からの抜き出し液と合流させて、導管20'を経て薄膜蒸留器33へ導入した。運転開始後1000時間の時点で、導管20'に設

けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが1.0重量%、および高沸物質の総濃度が3.3重量%、該高沸物質の成分である、4,4'-ジヒドロキシジフェニルが1.8重量%、およびサリチル酸フェニルが0.13重量%含まれていた。薄膜蒸発器33の蒸発物を0.09kg/hで連続的に導管35から抜き出し、導管149から系内へ循環した。一方、薄膜蒸発器33の底部に設けられた導管34から、触媒及び高沸物質を含む濃縮液を連続的に0.01kg/hで抜き出し、貯槽36へ導入して、該貯槽36で該濃縮液を貯めた。運転開始後1000時間の時点で、導管34に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが9.9重量%、および高沸物質の総濃度が33.4重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが1.3重量%含まれていた。

【0143】反応開始後550時間後、貯槽36に貯めていた濃縮液のうち1kgを導管37から蒸留塔54と熱媒ジャケット（図示しない）および攪拌器を備えた容積10リットルの反応釜50へ投入した。ジャケット温度180℃で加熱した該蒸留釜50へ二酸化炭素を11Nl/hの流量で、同時に水を8.7g/hの流量で、それぞれ2時間供給して、該反応釜50内で反応を行うことで、該反応器内に炭酸鉛を含む混合物が形成された。該反応は大気圧下で実施された。攪拌を停止し、該混合物中の生成した炭酸鉛を含む固体を沈降させた。沈降後、該混合物の上澄み液を導管53から抜き出した。該上澄み液中の鉛の濃度は400ppmであった。

【0144】次に、該反応釜50にフェノール0.620kgを投入し、大気圧下、ジャケット温度180℃で攪拌した。その間、フェノールを該反応釜50の蒸留塔54を経て導管55から0.1kg/hの流量で留出させた。実施例2と同様に、該反応釜50内では炭酸鉛とフェノールが反応してジフェノキシ鉛と二酸化炭素および水が生成する反応が進行した。生成した水と炭酸ガスは前記の、留出フェノールとともに系外へ抜き出された。上記の操作を2時間続けて得られた混合物を、導管50から導管46を経て貯槽47へ導入し、該混合物を貯槽47内に貯めた。以後、貯槽36に貯めた濃縮液を100時間ごとに1kgづつ抜き出し、上記処理を行い、得られた混合物を貯槽47へ導入する操作を繰り返した。

【0145】反応開始後600時間から、該貯槽47の内容物を連続的に0.01kg/hの量で導管48から抜き出し、一部を導管49から0.0065kg/hで系内へ循環し、残りを導管48'から0.0035kg/hで抜き出し、導管35から導入される混合物と混合し、導管149を経て、系内へ循環した。運転開始後400～600時間の間、触媒を導管20及び導管

120からの系外への抜き取り量に見合う量、つまり導管13におけるPb濃度が0.042重量%に維持できる量を導管24から供給し、導管113におけるPb濃度が0.16重量%に維持できる量を導管124から供給した。蒸発器114の蒸発物を導管121を経て、段数20のシープトレイを装着した塔頂6m塔径6インチの棚段塔からなる連続多段蒸留塔201に、塔頂202から2.0mの位置に供給し、連続多段蒸留塔201でジフェニルカーボネートを分離した。連続多段蒸留塔201の塔底温度は184℃、塔頂圧力は2×10⁵Paであった。塔頂202より留出するガスを導管225を経て凝縮器226で凝縮させて、一部は導管228より塔頂202にリサイクルさせ、残りの凝縮液は導管227及び導管229より、連続多段蒸留塔101に再循環させた。塔頂202から4mの位置に設けられた導管233から抜き出されたガスを凝縮器234で凝縮させ、得られた液を導管235から6.7kg/hで抜き出した。導管235の液組成は99.99%以上がジフェニルカーボネートであった。

【0146】運転は5000時間行なった。導管49および導管149から触媒の循環を開始した。運転開始600時間以降においては、導管124及び224から系内へ導入する触媒量はPb重量で表現して0.0032g/hにすぎなかった。また、この導管3から導入する触媒を製造する際に必要な鉛化合物として、導管53から抜き出した前記の上澄み液を焼却して得られた酸化鉛を用いることができたので、結局、新たな触媒を系内へ導入することは全くなかった。また、上記のように、該上澄み液を焼却して鉛化合物を回収したので、触媒を含む廃液は全く発生しなかった。

【0147】蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15'から運転開始後1000時間、2500時間及び5000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の総濃度がそれぞれ、2.2、2.3、2.3重量%であった。蒸発器114で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管115'から運転開始後1000時間、2500時間及び5000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の総濃度がそれぞれ、5.0、5.1、5.1重量%であった。サリチル酸フェニルの濃度がそれぞれ0.25、0.26、0.26重量%であった。また、析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共に安定に運転された。3000時間経過した時点の導管235の液を分析したところ、ジフェニルカーボネート以外の物質は検出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0148】

【比較例4】蒸発器14及び蒸発器114で形成された

触媒および高沸物質を含む濃縮液の導管20および導管120からの系外への抜き出しを行わず、かつ、反応開始400時間以降触媒の供給を行わないこと以外は、実施例3と全く同様に反応を行った。導管115に設けた上記サンプリングノズルから、運転開始1000時間、2500時間および5000時間で抜き出した濃縮液中の高沸物質の総濃度は、1.2、5、30、4、52、3重量%であった。またサリチル酸フェニルの濃度がそれぞれ0、62、1、7、2、9重量%であった。3000時間経過した時点の導管235の液を分析したところ、サリチル酸フェニルが12ppm検出された。また、高沸物質は総濃度で表して0、06%含まれていた。反応開始5000時間後反応を停止し、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、及び周辺の配管の一部に触媒の付着が認められた。

【0149】

【実施例4】貯槽36より液状物を抜き出す導管37以降、触媒由来物を貯槽47へ循環させる導管46までが図4に示した装置である他は、実施例2と同様に運転を行った。蒸発器14で形成された濃縮液の一部を運転開始後400～5000時間の間、導管20より0、05kg/hrで連続的に系外に抜き出し、薄膜蒸留器33へ導入した。運転開始後1000時間の時点で、導管15に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが0、7重量%、および高沸物質の総濃度が4、0重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが0、15重量%含まれていた。薄膜蒸留器33の蒸発物を0、04kg/hrで連続的に導管35から抜き出し、導管49から系内へ循環した。一方、薄膜蒸留器33の底部に設けられた導管34から、触媒及び高沸物質を含む濃縮液を連続的に0、01kg/hrで抜き出し、貯槽36へ導入して、該貯槽36で該濃縮液を貯めた。運転開始後1000時間の時点で、導管34に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるPbが3、5重量%、および高沸物質の総濃度が19、8重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが0、75重量%含まれていた。

【0150】反応開始後550時間後、貯槽36に貯めていた濃縮液のうち1kgを導管37から蒸留塔2と熱媒ジャケット（図示しない）および攪拌器を備えた容積10Lの反応釜55へ導入した。該蒸留釜55へ水を5kg導入した後、ジャケット温度を200℃まで昇温し、ジャケット温度200℃で攪拌を続けた。反応釜55内の圧力は3、0×10⁵Paまで上昇した。4時間後、攪拌を停止した。ジャケット温度を100℃とし、1時間放置した。反応釜55内のガスを導管63から放出することで該反応釜の内圧を大気圧まで低下させた。反応釜55内の液相を導管58から貯槽59へ抜き出し

たところ、反応釜55内には白色の沈殿が生成していた。分析の結果、主として炭酸鉛からなる固体であった。貯槽59へ抜き出された液相を室温まで放冷したところ、2つの液相に分離した。上層の組成は、水93、5重量%、フェノール6、5重量%であり、高沸物質は検出されなかった。下層はフェノール57、3重量%、高沸物質14、3重量%、鉛100ppmを含んでおり、サリチル酸フェニルは全く検出されなかった。導管60から抜き出した下層の重量は603gであった。反応釜にフェノールを導管56から導管57を經由して導入し、ジャケット温度を180℃に保って攪拌し、生成した水と炭酸ガスをフェノールとともに系外へ抜き出すことで、実施例2と同様に反応釜内の炭酸鉛をジフェノキシ鉛へ転化させた。上記の操作を2時間続けて得られた混合物1kgを、導管46を経て貯槽47へ導入し、該混合物を貯槽47内に貯めた。

【0151】以後、貯槽36に貯めた濃縮液を100時間ごとに1kgずつ抜き出し、上記処理を行い、得られた混合物を貯槽47へ導入する操作を繰り返した。なお、2回目の処理では、5kgの水を導入する代わりに、貯槽59内の前記上層に必要量の水を加えて導入した。反応開始後600時間から該貯槽47の内容物を連続的に0、01kg/hrの量で導管48から抜き出し、導管35から導入される混合物と合流し、導管49を経て、系内へ循環した。運転開始後400～600時間の間の導管23からの抜き出し量は5、55kg/hrであった。運転開始後600～5000時間の間の導管23からの抜き出し量は5、6kg/hrであった。運転開始400～600時間の間、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのPb濃度が0、19重量%に維持できる量を導管3より供給した。

【0152】運転は5000時間行った。導管49から触媒の循環を開始した。運転開始600時間以降においては、導管3から系内に導入する触媒量はPb重量で表現して0、0006g/hrにすぎなかった。また、この導管3から導入する触媒を製造する際に必要な鉛化合物として、導管60から抜き出した前記の液を焼却して得られた酸化鉛を用いることができたので、結局、新たな触媒を系内に導入することは全くなかった。また、上記のように、導管60から抜き出した液を焼却して鉛化合物を回収したので、触媒を含む廃液は全く発生しなかった。蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15から運転開始後1000時間、2500時間及び5000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の総濃度がそれぞれ、4、0、4、1、4、1重量%であった。

【0153】また、析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共に安定に運転された。導管13に備えたサンプリングノズルから連続多段蒸留塔1か

ら抜き出される反応混合物のサンプルを取り出した。3000時間経過した時点の導管13中の反応混合物の組成は、MPC:23.9重量%、DPC:74.8重量%、Pb:0.19重量%であった。導管23から抜き出される液から高沸物質は検出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、連続多段蒸留塔1、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0154】

【実施例5】

<触媒の調製>フェノール30kg、メチルフェニルカーボネート10kg、及びジブチル錫オキシド8kgを180℃で10時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去した。その後残存するフェノールやメチルフェニルカーボネートの大部分を減圧で留去し、窒素雰囲気下で放冷することにより触媒Bを調製した。

<芳香族カーボネートの製造>塔高1m塔径4インチの蒸留塔24（ディクソンパッキング（6mmφ）を充填したもの）と、攪拌機を備えた200リットルの反応釜10よりなる図5に示した装置を用いて芳香族カーボネートの製造を行った。

【0155】ジメチルカーボネート、フェノール、及び触媒Bからなる混合物を反応釜100に導管3から液状で連続的に20kg/hrで供給し、反応を行った。上記混合物中のジメチルカーボネートとフェノールの重量比は50/50であり、触媒Bは、導管13におけるSn濃度が0.4重量%になるような量を用いた（上記Sn濃度は導管13上に設けたサンプリングノズル（図示しない）より抜き出した反応混合物を用いて測定することができる）。反応釜の温度は204℃、蒸留塔24の塔頂圧力は7.5×10⁵Paであった。反応釜100において形成されたメタノール及びジメチルカーボネートを含むガスを導管3より蒸留塔24に導入した。蒸留塔24から、ジメチルカーボネートを導管32を経て反応釜100に還流した一方、蒸留塔24の塔頂より溜出するメタノールとジメチルカーボネートを含むガスを導管25を経て、凝縮器26で凝縮させた。得られた凝縮物の一部を還流比5.0で導管27及び導管28より還流させ、残りを導管29より2.3kg/hrで連続的に抜き出した。目的生成物であるメチルフェニルカーボネート、触媒及び、高沸物質を含む反応混合物を、導管13から17、7kg/hrで連続的に抜き出し蒸発器14へ導入した。蒸発器14のメチルフェニルカーボネートを含む蒸発物を導管21より凝縮器22を経て導管23より16.7kg/hrで抜き出した。一方、蒸発器14中では触媒、及び高沸物質を含む濃縮液が形成された。この濃縮液の一部を導管15及び導管16からリボイラー17に導入し、導管18より蒸発器14に循環した。濃縮液の残りを、蒸発器14から導管15、導管19及び導管3を経て再び反応釜100へ1kg/hr

hrで供給した。蒸発器14で形成された上記の濃縮液の一部を、運転開始後400～2000時間の間、導管20より0.05kg/hrで連続的に系外に抜き出し、容積10リットルの貯槽36へ導入して、該貯槽36で該濃縮液を貯めた。運転開始後1000時間の時点で、導管15に設けられたサンプリングノズル（図示しない）から抜き出したサンプルを分析したところ、触媒の金属成分であるSnが6.7重量%、および高沸物質の総濃度が2.2重量%、該高沸物質の成分であるサリチル酸フェニルが0.7重量%含まれていた。

【0156】反応開始500時間後、貯槽36に貯めていた濃縮液のうち2kgを導管37から蒸留塔62と熱媒ジャケット（図示しない）および攪拌器を備えた容積10リットルの反応釜55へ導入した。該蒸留釜55へ導管56からジメチルカーボネートを4kg導入した。後、ジャケット温度を200℃まで昇温し、ジャケット温度200℃で攪拌を続けた。反応釜55内の圧力は7.2×10⁵Paまで上昇した。4時間後、ジャケット温度を80℃まで低下させた。反応釜55内の反応液にサリチル酸フェニルは全く含まれておらず、代わりに該サリチル酸フェニルがジメチルカーボネートと反応して生成したと考えられるサリチル酸メチルが存在していた。大気圧下、ジャケット温度を200℃まで昇温することで、蒸留を開始し、導管63から溜出液を得た。該反応釜55の内圧を大気圧から徐々に低下させて蒸留を継続した。導管63から得られた溜出液の合計が4.32kgとなった時点で蒸留を停止し、窒素ガスを導入することで該反応釜55内を大気圧とし、導管56からフェノールを導入することで、反応釜55内内容物の重量を2kgとした。反応釜55内の内容物を導管46から内容積10リットルの貯槽47へ導入し、該内容物を貯槽47内に貯めた。該内容物にはサリチル酸フェニルは全く含まれていなかった。また、高沸物質の総濃度は0.8重量%と減少していた。

【0157】以後、貯槽36に貯めた濃縮液を40時間ごとに2kgずつ抜き出し、上記処理を行い、得られた混合物を貯槽47へ導入する操作を繰り返した。反応開始後600時間から該貯槽47の内容物を連続的に0.05kg/hrの量で導管49から抜き出し、系内へ循環した。運転開始後400～600時間の間の導管23からの抜き出し量は16.65kg/hrであった。運転開始後600～2000時間の間の導管23からの抜き出し量は16.7kg/hrであった。運転開始400～600時間の間、触媒を導管20からの系外への抜き出し量に見合う量つまり導管13でのSn濃度が0.4重量%に維持できる量を導管3より供給した。

【0158】運転は2000時間行った。導管49から触媒の循環を開始した。運転開始600時間以降においては、新たな触媒を系内に導入することは全くなかった。また、触媒を含む残渣は全く発生しなかった。蒸発

器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15'から運転開始後1000時間、1500時間、及び2000時間で抜き出し、分析したところ、高沸物質の純濃度がそれぞれ、2.2、2.2、2.2重量%であった。その間、触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始2000時間経過した時点の導管13中の、反応混合物の組成は、PhOH:51重量%、MPC:6重量%、DPC:0.4重量%、ANS:0.6重量%、Sn:0.4重量%であった。導管23から抜き出される液から高沸物質は抽出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜100、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0159】

【実施例6】

＜触媒の調製＞フェノール40kg、及び四塩化チタニ8kgを窒素流通下50℃で10時間加熱し、生成する塩化水素を除去した。その後残存するフェノールの大部分を減圧で留去し、窒素雰囲気下で放冷することにより触媒Cを調製した。

＜芳香族カーボネートの製造＞触媒として触媒Cを導管13におけるT1濃度が0.2重量%になるような量用いる以外は、実施例5と実質的に同様にして反応を行った。運転は2000時間行なった。その間触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。運転開始1000時間、1500時間、2000時間の各時間の経過した時点で、蒸発器14で形成された触媒および高沸物質を含む濃縮液を導管15'から抜き出し、分析したところ、高沸物質の純濃度がそれぞれ、2.8、2.9、2.9重量%であった。その間触媒析出や触媒の付着等のトラブルはなく、各導管の流量、組成共安定に運転された。また、運転開始2000時間経過した時点の導管13中の、反応混合物の各組成は、PhOH:51重量%、MPC:6重量%、DPC:0.4重量%、ANS:0.4重量%、T1:0.2重量%であった。導管23から抜き出される液から高沸物質は抽出できなかった。運転を停止した後、系内の開放点検を行った結果、反応釜100、蒸発器14、リボイラー17や周辺の配管等のいずれにも触媒の付着は認められなかった。

【0160】

【実施例7】実施例3で得たジフェニルカーボネート235gとビスフェノールA228gを攪拌装置を備えた真空反応装置に入れ、窒素ガスで置換しながら180℃から220℃まで徐々に温度を上げながら攪拌した。ついで密閉し、100rpmで攪拌しながら8000Pa

で30分間、4000Paで90分間重合させた。その後、270℃まで昇温し、70Paで1時間重合させた。得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは無色透明で良好であり、数平均分子量は10200であった。

【0161】

【比較例5】比較例4で得たジフェニルカーボネートを用いる他は実施例7と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートは黄色着色しており、数平均分子量は8800であった。

【0162】

【発明の効果】本発明の方法により、高純度のジアリールカーボネートを、多量の触媒を必要としないで長期間安定に製造することが可能となった。また、本発明の方法によれば、高沸物質を含む触媒懸液が発生せず、得られたジアリールカーボネートはエステル交換法芳香族ポリカーボネートの原料として好ましく用いられることから、産業上、大いに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するプロセスの一例である。

【図2】本発明を実施するプロセスの一例である。

【図3】本発明を実施するプロセスの一例である。

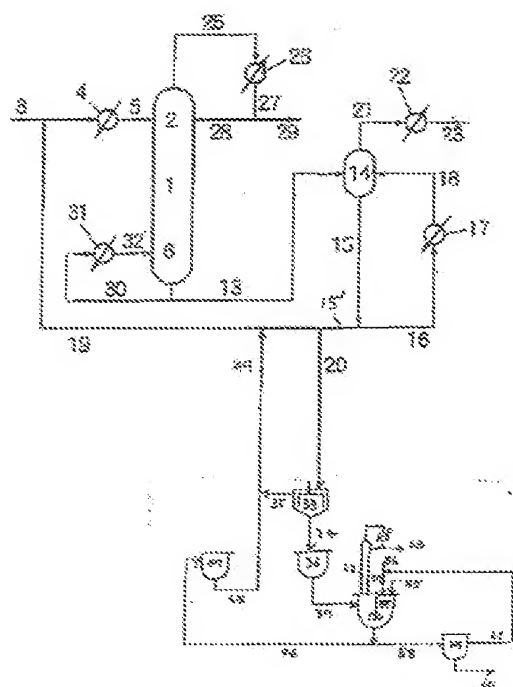
【図4】本発明を実施するプロセスの一例である。

【図5】本発明を実施するプロセスの一例である。

【符号の説明】

- | | |
|--|-------------|
| 1、101、201 | 連続多段蒸留塔 |
| 2、102、202 | 連続多段蒸留塔の塔頂部 |
| 3、5、7、9、10、12、13、15、15'、16、18、19、20、20'、21、23、25、27、28、29、30、32、34、35、37、39、40、41、44、45、46、48、48'、49、51、53、55、56、57、58、60、61、63、105、113、115、115'、116、118、119、120、121、124、125、127、128、129、130、132、149、224、225、227、228、229、230、232、233、235 | 導管 |
| 4 | 予熱器 |
| 6、106、206 | 連続多段蒸留塔の塔底 |
| 8 | 蒸発器 |
| 11、22、26、127、226、234 | 凝縮器 |
| 14、114 | 蒸発釜 |
| 17、31、117、231 | リボイラー |
| 24、43、54、62 | 蒸留塔 |
| 33 | 薄膜蒸発器 |
| 36、47、59 | 貯槽 |
| 38 | 電気炉 |
| 42、50、55、100 | 反応釜 |

DNA 2



15

